

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-039480

(43)Date of publication of application : 19.02.1993

(51)Int.Cl.

C09K 9/02

C09K 3/00

G03C 1/685

(21)Application number : 03-218089

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>

(22)Date of filing : 05.08.1991

(72)Inventor : YOSHIDA TAKUJI  
OZAWAGUCHI HARUKI

## (54) PHOTOREFRACTIVE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition, comparable in absolute refractive index to quartz, thus eliminating the connection loss with quartz-based optical fiber, also with no need for electric field application, consisting of a copolymer of a photorefractive material and a specific resin.

CONSTITUTION: The objective composition capable of reversibly changing its refractive index by light, consisting of a copolymer of (A) a photorefractive material with its refractive index changeable by light irradiation and (B) a fluorine-contg. resin capable of regulating the refractive index. The present composition can freely control its absolute refractive index and its adhesiveness to quartz, therefore being favorable in use. The use of a photochromic compound such as spiro(2H-1-benzopyran-2,2-indoline) as the component A gives the present composition of self-supportive type with little energy consumption.



(1) 日本国特許庁 (1) 特

# 公開特許公報 A

(2) 特許出願公開番号

特開平 5 - 3 9 4 8 0

40 公開日 平成 5 年 (1993) 8 月 19 日

特許出願番号	識別記号	特許整理番号	特許	技術表示番号
0000 0000	B	0000-40		
0000 0000	C	0000-40		
0000 0000		0000-00		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 13 頁)

(1) 出願番号	特開平 3 - 2 1 8 0 8 9	(11) 出願人	0000004206 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 6 号
(2) 出願日	平成 3 年 (1991) 8 月 5 日	(12) 発明者	吉田 卓史 東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 6 号 日 本電信電話株式会社内
		(13) 発明者	小澤口 治樹 東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 6 号 日 本電信電話株式会社内
		(14) 代理人	弁理士 中本 宏 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 フォトリフラクティブ組成物

(57) 【要約】

【目的】 絶対屈折率を石英系と同じ程度にして接続損失をなくし、更に相分離をなくし透明な任意の濃度の重合体を作製でき、電界を印加しないフォトリフラクティブ材料を提供する。

【構成】 光照射によって屈折率が変わるフォトリフラクティブ材料と、屈折率を調整するフッ素含有樹脂とからなるフォトリフラクティブ組成物。両者は共重合体であってもよい。フォトリフラクティブ材料の例には、フォトリソミック化合物がある。

【効果】 フォトリソミック化合物を用いれば、エネルギーを消費することがなくなる。また屈折率の変化幅も大きく、無機のフォトリフラクティブ材料の数倍に達する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光によって屈折率を可逆的に変化させるフォトリフラクティブ組成物において、上記組成物が光照射によって屈折率が変化するフォトリフラクティブ材料と、屈折率を調整するフッ素含有樹脂とからなることを特徴とするフォトリフラクティブ組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の組成物において、フォトリフラクティブ材料とフッ素含有樹脂とが共重合体であることを特徴とするフォトリフラクティブ組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の組成物において、フォトリフラクティブ材料がフォトリソミック化合物であることを特徴とするフォトリフラクティブ組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光によって屈折率を可逆的に変化させるフォトリフラクティブ材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 フォトリフラクティブとは、ここ数年来注目を集めている現象であって、ある物質に光をあるパターンで照射すると光照射した部分の屈折率変化が起こり、特に、ストロンチウム・バリウム・ナイオブレート(Sr, Ba, Nb, O)やリチウム・ナイオブレート(LiNbO<sub>3</sub>)に代表される無機物では電界を印加した場合に屈折率が大きく変化し、変化した屈折率が安定に保持され、更に別のパターンで光照射を行うと、最初のパターンが消滅されて新たな屈折率分布を持ったパターンが形成される、いわゆる可逆的な屈折率変化を示す現象のことである。また、有機物でも同様な効果が報告されており、有機物の場合はその屈折率変化が無機物に比較して、数倍～数十倍も大きいことが特徴となっている。近年、この可逆的な変化に注目しフォトリフラクティブ材料を用いた光アイソチグ素子の提案(特願平3-90660号)が活発に行われている。しかしながら、有機物のフォトリフラクティブ材料を用いるには、上記の無機物が単結晶として用いられているのに対して、有機物の単結晶を作製することは事実上非常に困難を伴うため、透明な媒体に分散させて使用する方法が取られていた。そこで大きな屈折率変化を起こさせるには、透明媒体に分散させるフォトリフラクティブ有機材料の濃度を高めなければならないが、ある濃度以上に分散させると分散媒体との相分離を起こし不透明なものとなってしまう欠点があった。また、上記のように分散できる濃度に限度があるため、絶対屈折率の制御が分散媒体に分散させるフォトリフラクティブ有機材料の種類によって決ってしまい、このため従来の石英系ファイバや石英系導波路との接続を考慮した場合には、石英の絶対屈折率が $n_s = 1.458$ であるのに対し、通常の炭化ケ素系有機物は $n_o = 1.6$ 前後と高いため接続損失が大きくなり、また、場合によっては接続が不可能となる

欠点を有していた。更に、従来のフォトリフラクティブ有機材料は無機物と同じように電界を印加しなければ大きな屈折率変化は生じなかったため、エネルギーの消費が著しかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、絶対屈折率を石英系と同一程度にして接続損失をなくし、更に相分離をなくし透明な任意の濃度の重合体を作製でき、電界を印加しないフォトリフラクティブ材料を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明を概説すれば、本発明はフォトリフラクティブ組成物に関する発明であって、光によって屈折率を可逆的に変化させるフォトリフラクティブ組成物において、上記組成物が光照射によって屈折率が変化するフォトリフラクティブ材料と、屈折率を調整するフッ素含有樹脂とからなることを特徴とする。

【0005】 本発明はフォトリフラクティブ有機材料と絶対屈折率の低いフッ素含有樹脂とから構成されることが最も主要な特徴である。また、フォトリフラクティブ有機材料とフッ素含有樹脂部とが共重合体であってもよい。図1に示すように、フォトリフラクティブ有機材料(P)とフッ素含有樹脂(A)、更に通常の樹脂(B)からなる共重合体であってもよい。また、このフォトリフラクティブ有機材料がフォトリソミック化合物であってもよい。すなわち図1は、本発明のフォトリフラクティブ共重合体の組成を説明する図であり、Aはフッ素含有樹脂、Bは通常の樹脂、Pはフォトリフラクティブ有機材料を示している。これらの構成比率はAは $(1-x-y)$ 、Bは $(0 \leq y \leq 0.2)$ 、Pは $(0.01 \leq x \leq 0.3)$ である。

【0006】 本発明は、絶対屈折率が石英よりも低いフッ素含有樹脂と、フォトリフラクティブ有機材料とから構成されることにより、絶対屈折率が石英の絶対屈折率に近い値を取ることができるようになり、石英系ファイバや石英系導波路との接続が極めて容易になる利点を有している。

【0007】 フォトリフラクティブ有機材料をフッ素含有樹脂に分散させる構成ではフォトリフラクティブ有機材料とフッ素含有樹脂の種類によっては、密に混合できず相分離を起こして不透明となることがあるため、構成比率がある限界値を持つ場合がある。フォトリフラクティブ有機材料とフッ素含有樹脂とが共重合体であるものでは、フォトリフラクティブ有機材料の構成比率を自由に設定することができ、構成比率を高濃度に設定することも可能となる。したがって構成比率を変化させることで、高いフォトリフラクティブ効果を期待できるようになり、絶対屈折率も自由に設定することができるようになる。また、フォトリフラクティブ有機材料とフッ素

前記状態の保持は、特に通常の状態を認識する必要があるとき、フオククロミナント組成物の他の成分組成物の溶解性の低下に自由に対応できる。

【0006】更に、フオククロミナント有機材料としてフオククロミナント化合物を用いるば腐蝕を抑制することなく他の材料に対して腐蝕率が増加し、腐蝕率が増加した後もなるにエネルギーを消費することなく、変化した状態での腐蝕率を保持できる、いわゆる自己保持型のフオククロミナント組成物が得られる利点を有する。ま

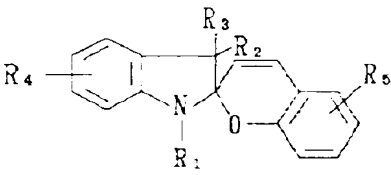
表

たフオククロミナント組成物による腐蝕率の増加を大きく、通常のフオククロミナント組成物と比較するに数倍位に達するなど優れた特徴がある。ここで用いることのできるフオククロミナント化合物は、下記表1〜表3に示すスピロピラン類やスピロオキサジン類、チアピラン類、ジチアピラン類、ジベンゾピラン類である。

【0009】

【表1】

1

化 合 物 名	基 本 構 造 式
スピロ〔2H-1-ベンゾ ピラン-2, 2'-インド リン〕	

【0010】

【表2】

表 2

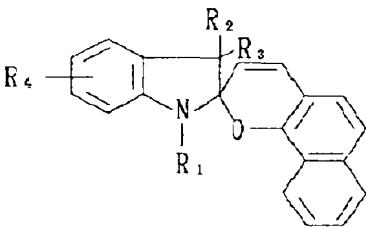
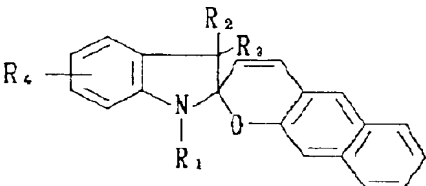
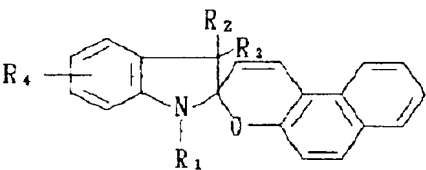
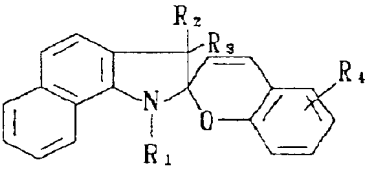
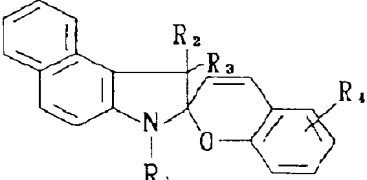
化 合 物 名	基 本 構 造 式
スピロインドリノナフトピラン	  
スピロベンゾインドリノベンゾピラン	 

表 3

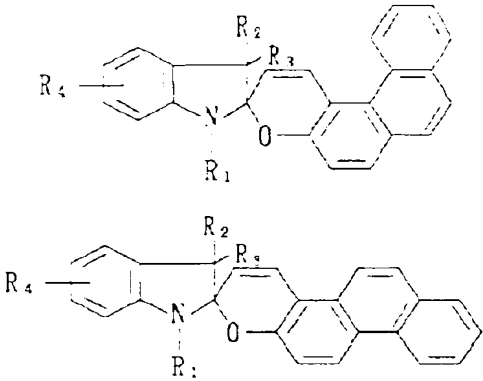
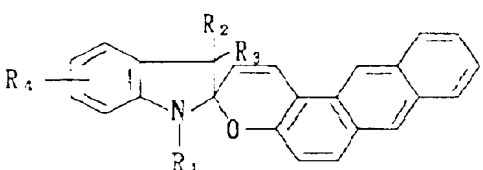
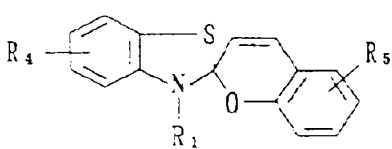
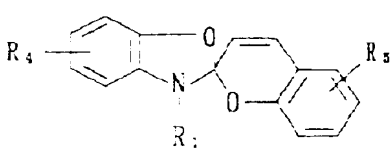
化 合 物 名	基 本 構 造 式
スピコインドリノフェナン トロピラン	
スピコインドリノアントラ ピラン	
スピロ〔2H-1-ベンゾ ピラン-2, 2'-ベンゾ チアゾリン〕	
スピロ〔2H-1-ベンゾ ピラン-2, 2'-ベンゾ オキサゾリン〕	

表 4

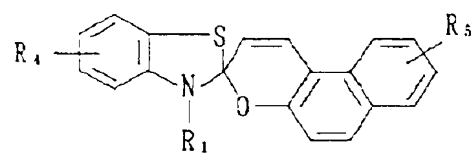
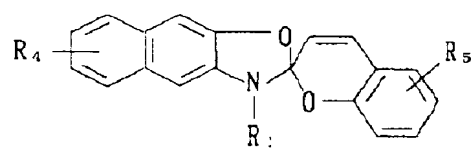
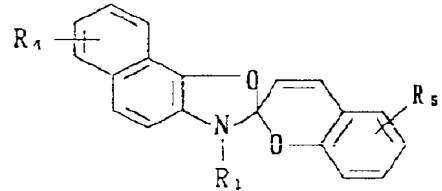
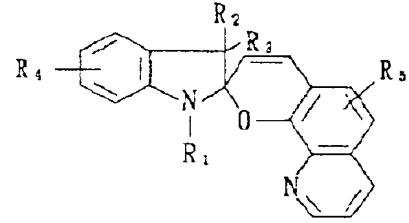
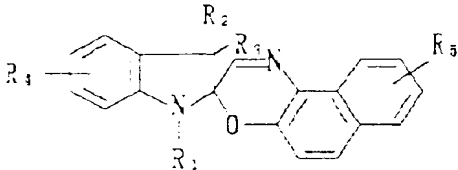
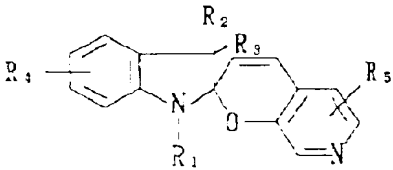
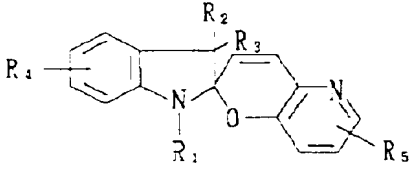
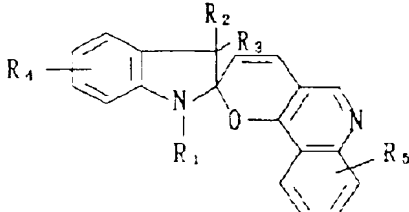
化 合 物 名	基 本 構 造 式
スピロ〔ベンゾチアゾリン -2, 3'-〔3H〕-ナフ ト〔2, 1-b〕ピラン〕	
スピロ〔2H-1-ベンゾ ピラン-2, 2'-ナフト 〔2, 3-d〕オキサゾリ ン〕	
スピロ〔2H-1-ベンゾ ピラン-2, 2'-ナフト 〔2, 1-d〕オキサゾリ ン〕	
スピロ〔インドリン-2, 2'-ピラノ〔3,2-H〕 キノリン〕	



表 5

化 合 物 名	基 本 構 造 式
スピロ〔インゾリン-2, 3'-〔3H〕-ナフト 〔2,1-b〕-1,4- オキサジン〕	
スピロ〔インドリン-2, 2'-〔2H〕-ピラノ 〔3,4-b〕ピリジン〕	
スピロ〔インドリン-2, 2'-〔2H〕-ピラノ 〔3,2-b〕ピリジン〕	
スピロ〔インドリン-2, 2'-〔2H〕-ピラノ 〔3,2-c〕キノリン〕	

【0014】

【表6】

表 6

化 合 物 名	基 本 構 造 式
スピロ〔2H-1, 4-ベンゾキサジン-2, 2'-インドリン〕	
スピロ〔2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-〔2H〕キノリン〕	
スピロ〔3H-ナフト〔2, 1-b〕ピラン-3, 2'-〔2H〕キノリン〕	
スピロ〔2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-〔2H〕ピリジン〕	
スピロ〔3H-ナフト〔2, 1-b〕ピラン-3, 2'-〔2H〕ピリジン〕	

【0015】表中R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>はアルキル基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素、アルキル基、ニトロ基、水酸基、シ

アノ基、メトキシ基、カルボキシ基、フェニル基又はハロゲンを表す。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例で詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0017】実施例1

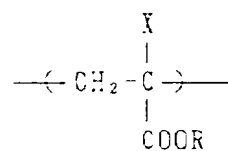
表7に示す11種類のフッ素含有樹脂と表8～表10に示すフォトクロミック化合物をフォトクロミック化合物が5～30wt%の範囲内になるようにそれぞれ配合し、メチルイソブチルケトン(MIBK)とクロロベンゼン

の1:1溶媒に溶解させフォトリソグラフィ組成物を作製した。これらの試料をシリコン基板上にスピンコート法で薄膜化した。屈折率を測定したところ、絶対屈折率はn<sub>0</sub>=1.4～1.5の範囲で石英に非常に近い値であることが分かった。この薄膜化した試料に、500Wの超高压水銀灯に色ガラスフィルターを装着した光源から紫外線(365nm)を照射して、フォトクロミズム変化を起こさせた。紫外線を照射する前後の屈折率を測定し、屈折率変化を追跡したところ、すべての試料で屈折率の変化が起こっていることが分かった。

【0018】

【表7】

表 7



No.	R	X	CH <sub>3</sub>	
			T <sub>g</sub> (°C)	n <sub>D</sub>
1	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>		82	1.415
2	CH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>		77	1.392
3	CH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> H		80	1.422
4	CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> H		47	1.392
5	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>		Tm 87	1.373
	R	X	F	
			T <sub>g</sub> (°C)	n <sub>D</sub>
6	CH <sub>3</sub>		142	1.457
7	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>		125	1.386
8	CH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>		101	1.368
9	CH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> H		95	1.397
10	CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> H		65	1.376
11	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>		Tm 120	1.354

【0019】 1～4及び6～10はケトン・エステルに溶解

5及び11はフロン113・メタキシレンヘキサフルオ

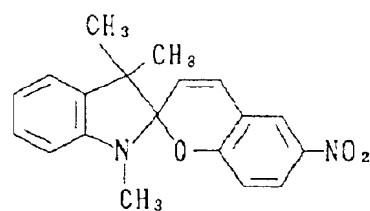
ライドに溶解

【0020】

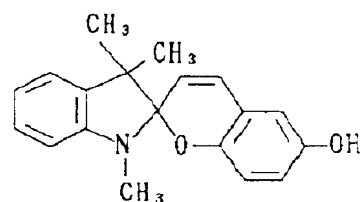
【表8】

## 表 8

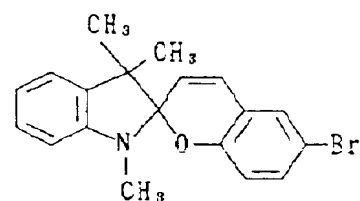
1', 3', 3' - トリメチル  
- 6 - ニトロスピロ [ 2 H - 1  
- ベンゾピラン - 2, 2' - イ  
ンドリン ]



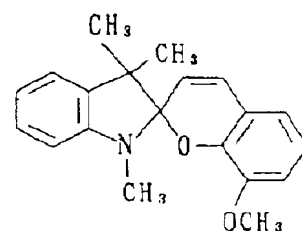
1', 3', 3' - トリメチル  
- 6 - ヒドロキシスピロ [ 2 H  
- 1 - ベンゾピラン - 2, 2' - イ  
ンドリン ]



1', 3', 3' - トリメチル  
- 6 - ブロモスピロ [ 2 H - 1  
- ベンゾピラン - 2, 2' - イ  
ンドリン ]



1', 3', 3' - トリメチル  
- 8 - メトキシスピロ [ 2 H -  
1 - ベンゾピラン - 2, 2' - イ  
ンドリン ]

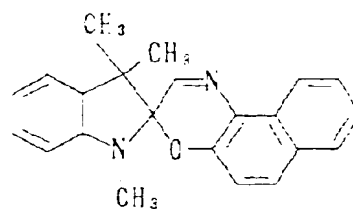


【 0 0 2 1 】

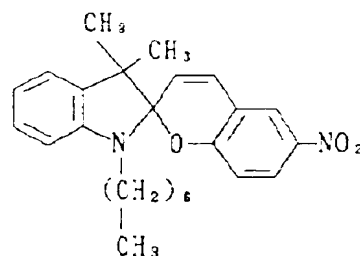
【 表 9 】

## 表 9

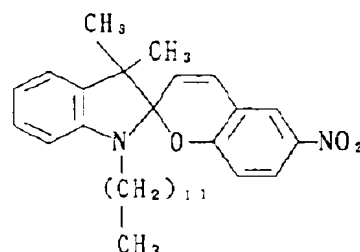
1', 3', 3'-トリメチル  
スピロ〔インドリン-2, 3'-  
〔3H〕-ナフト〔2, 1-  
b〕-1, 4-オキサジン〕



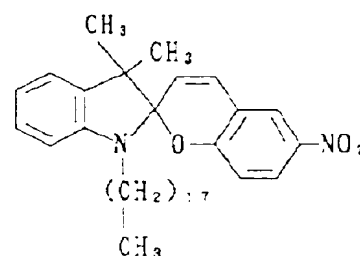
1'-ヘキシル-3', 3'-  
ジメチル-6-ニトロスピロ  
〔2H-1-ベンゾピラン-2,  
2'-インドリン〕



1'-ドデシル-3', 3'-  
ジメチル-6-ニトロスピロ  
〔2H-1-ベンゾピラン-2,  
2'-インドリン〕



1'-オクタデシル-3', 3'-  
ジメチル-6-ニトロスピロ  
〔2H-1-ベンゾピラン-2,  
2'-インドリン〕



【0020】

【表10】

表 1 0

E- $\alpha$ -(2,5-ジメチル-3-フリルエチリデン)-(アダマンチリデン)-サクシン酸無水物

2,3-ビス(2,4,5-トリメチル-3-チエニル)マレイン酸無水物

#### 【0023】実施例2

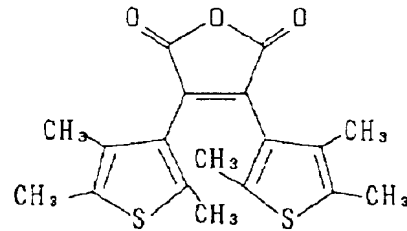
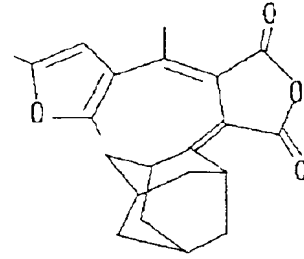
実施例1で調整した溶液を、図2に示すファイバカプラの結合部、及び図3に示す石英系導波路のカプラ部のコア周辺部に、それぞれキャスト法、及びスピンコート法でフォトリソラクティブ部を形成させた。

【0024】図2は実施例2、実施例4で使用する光ファイバカプラを説明する図であって、21、22は光ファイバ、23は本発明によるフォトリソラクティブ組成物を塗布した部分を示している。また、図3は実施例2、実施例4で使用する光導波路を説明する図であって、31はクラッド部、32、33はコア部、34は本発明によるフォトリソラクティブ組成物を塗布した部分を示している。

【0025】作製したフォトリソラクティブ組成物を持つファイバカプラ、導波路のカプラに1.3 $\mu$ m、又は1.55 $\mu$ mの光を通していき、実施例1と同様な光源から光照射したところ、屈折率が変化し、1.3 $\mu$ m、又は1.55 $\mu$ mの光をスイッチングできることが分かった。

#### 【0026】実施例3

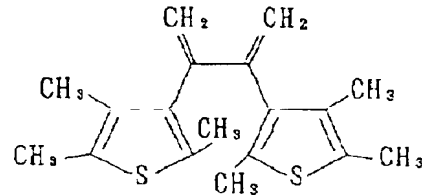
図1に示す構造を持つ樹脂を重合するために、MMA： $\alpha$ -メチルメタクリレート=1：1の重量比、表1に示したフッ素含有樹脂のモノマーを $\alpha$ -メチルメタクリレートと同等の重量比、フォトリソラクティブ材料として下記式(化1)又は(化2)に示す構造を持つフォトリソラクティブ材料を10重量部を重合管に入れ、更に開始剤としてAIBNを全モノマーに対して0.01モル比、連鎖移動剤としてメルカプタンを5ミリモル/リットルとなるように調整した反応溶液を重合管に入れて、脱気後、真空封入して65 $^{\circ}$ Cで24時間重合させた。得られた固体をアセトンに溶解させ、水：メタノール=1：1の貧溶媒中に注ぎ1昼夜放置して再沈殿させ固体を得た。この固体をMIBK： $\alpha$ -クロロベンゼン=1：1の溶媒に溶解させシリコン基板上にスピンコート法で薄膜化し、紫外



線を照射して照射する前後の屈折率変化を測定したところ、屈折率変化を観測することができた。

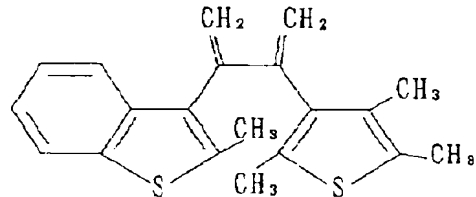
#### 【0027】

##### 【化1】



#### 【0028】

##### 【化2】



#### 【0029】実施例4

実施例3で得られた共重合物のMIBK： $\alpha$ -クロロベンゼン=1：1混合溶液を図2、図3のファイバカプラ、導波路カプラ上に実施例2と同様の方法で試料を作製し、実施例2と同様な検討を行ったところスイッチング現象を確認することができた。

#### 【0030】

【発明の効果】以上説明したように本発明を用いれば、石英系の光ファイバや光導波路の絶対屈折率と近い値を持つフォトリソラクティブ組成物を得ることができ、従来のフォトリソラクティブ組成物のように石英系の光ファイバや光導波路との接合部での損失を少なくすることが可能となる。また、フォトリソラクティブ有機材料とフッ素含有樹脂とが共重合体であるものでは、フォトリソラクティブ有機材料の構成比率を自由に設定すること

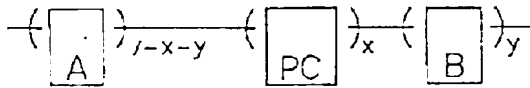
12

が、光、熱、電圧等を自由に設定することが出来るようになる。フォトリソグラフィプロセスで機械的にしてフォトリソグラフィ配合剤を用いた露光機を印字することなく光の照射だけで図柄が変化し、自己保持能があるためコストを削減することが出来る。またフォトリソグラフィ現象に伴う屈折率の変化も大きく、無機のフォトリソグラフィ材料と比較すると数割合に減るなど優れた効果がある。

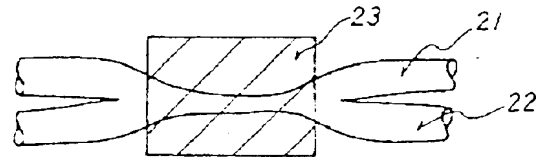
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフォトリソグラフィ共重合体の組成 10

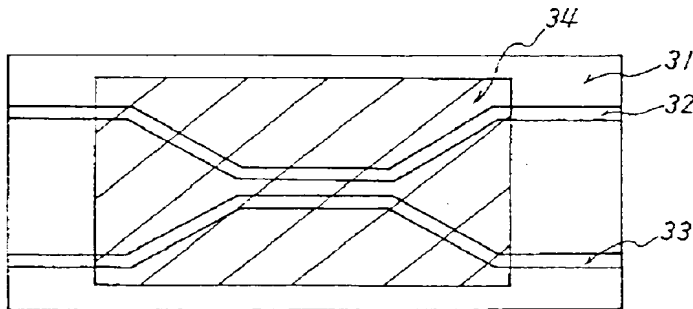
【図1】



【図2】



【図3】



を説明する図である。

【図2】本発明の実施例2、実施例4で使用した光ファイバケーブルを説明する図である。

【図3】本発明の実施例2、実施例4で使用した光導波路を説明する図である。

【符号の説明】

21及び22：光ファイバ、23及び34：本発明によるフォトリソグラフィ組成物を塗布した部分、31：クラッド部、32及び33：コア部

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and the role of the accounting department in ensuring the integrity of the financial statements. It also highlights the need for regular audits and the importance of transparency in financial reporting.

The second part of the document outlines the various methods used to collect and analyze data, including surveys, interviews, and focus groups. It also discusses the challenges of data collection and the importance of ensuring the reliability and validity of the data.

The third part of the document provides a detailed analysis of the results of the study, including the findings of the surveys, interviews, and focus groups. It also discusses the implications of the findings for the organization and the need for further research.

The fourth part of the document concludes the study and provides a summary of the key findings. It also discusses the limitations of the study and the need for further research.

The fifth part of the document provides a list of references and a list of figures and tables.